

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002226

International filing date: 15 February 2005 (15.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-038882
Filing date: 16 February 2004 (16.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 2月16日
Date of Application:

出願番号 特願2004-038882
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-038882]

出願人 サッポロビール株式会社
Applicant(s):

2005年 3月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 510-1394
【提出日】 平成16年 2月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C02F 11/02
 C10L 3/00
 C12M 1/00

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県焼津市岡当目10 サッポロビール株式会社 値値創造フ
 ロンティア研究所内
【氏名】 三谷 優
【発明者】
【住所又は居所】 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号
【氏名】 西尾 尚道

【特許出願人】
【識別番号】 303040183
【氏名又は名称】 サッポロビール株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088155
【弁理士】
【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】
【識別番号】 100089978
【弁理士】
【氏名又は名称】 塩田 辰也

【選任した代理人】
【識別番号】 100092657
【弁理士】
【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014708
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

有機物を含む被処理液中の所定基質の濃度と、水素発酵用微生物による前記基質の消費速度との相関に基づいて、前記水素発酵用微生物により消費可能な前記基質の最大許容濃度を決定する第1ステップと、

前記被処理液中の前記基質の濃度を前記最大許容濃度以下に保持し、その被処理液を前記水素発酵用微生物により水素発酵させて、水素を主成分とするバイオガスを発生させる第2ステップと、

を備えることを特徴とするバイオガスの製造方法。

【請求項 2】

前記基質が糖質であることを特徴とする、請求項1に記載のバイオガスの製造方法。

【請求項 3】

前記第2ステップにおける水素発酵後の発酵液を、メタン発酵用微生物によりメタン発酵させて、メタンを主成分とする発酵ガスを発生させる第3ステップを更に備えることを特徴とする、請求項1又は2に記載のバイオガスの製造方法。

【請求項 4】

有機物を含む被処理液中にホップ又はホップ成分を添加し、水素発酵用微生物の増殖あるいは活性に影響を与えることなく、水素生成を阻害する汚染性微生物を不活性化させて水素発酵を行い、水素を主成分とするバイオガスを発生させることを特徴とするバイオガスの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】バイオガスの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、エネルギーガスとして有用なバイオガスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機性廃棄物、有機性廃水などのバイオマスをエネルギーに変換する方法として、微生物を用いた嫌気性発酵が知られている。嫌気性発酵は、通常、有機物からの酸生成工程と、この酸生成発酵によって生成した有機酸からメタンを生成するメタン生成工程とが、並行複発酵的に進行する発酵形式であり、メタンを主成分とする発酵ガスをエネルギーガスとして得ることができる。

【0003】

しかし、メタンのボイラー燃焼は得られるエネルギーが熱であるため、その用途は、燃焼熱を直接利用する用途か、あるいは、蒸気へ変換して使用する用途などに限定され、熱利用を必要としない用途には適さない。なお、メタンの燃料電池利用は得られるエネルギーを電力とするので、用途範囲は熱利用より広いが、メタンから水素を生成させるための、いわゆる、改質反応には改質器及び原料メタンガスの加熱を必要とする。通常、このための熱源にはメタンの燃焼熱が利用され、その熱エネルギーは、エネルギーの有効利用という観点から温水製造などの手法で回収される。すなわち、結果的には、メタンの燃料電池利用においても熱エネルギーの利用が必要となる。

【0004】

一方、嫌気性発酵の酸生成工程において、水素を主成分とする発酵ガスが発生することが知られている。水素はメタンのような熱エネルギーに関する課題を有さないため、非常に有用である。例えば、燃料電池利用に際して、改質反応を行う必要がなく、生成水素の大部分を燃料電池に供給して電力に変換し得るという利点を有する。そこで、嫌気性発酵の際に、水素を主成分とする発酵ガスと、メタンを主成分とする発酵ガスとを別個に発生させる技術が提案されている（例えば、特許文献1、2及び3を参照）。

【特許文献1】特開昭61-8200号公報

【特許文献2】特開2001-149983号公報

【特許文献3】特開2003-135089号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記従来の方法であっても、水素発酵を実用レベルで円滑に行うこととは必ずしも容易ではない。すなわち、原料となるバイオマス中には水素生成菌以外に乳酸菌等の汚染菌が含まれることがあり、これら汚染菌によって水素発酵が阻害されてしまうことが報告されている（Noike et al., Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.27, pp.1367-1371, 2002）。

【0006】

この問題を解決する方法として、上記特許文献3には、水素発酵に供するバイオマスを予め加熱・加温処理して原料中の水素発酵阻害菌を不活性化する方法が開示されているが、かかる加熱・加温処理には熱エネルギーが必要となるため、根本的な解決策とはならない。また、特許文献1、2には上記問題について何ら言及されていない。すなわち、バイオマスを原料としてエネルギーガスを回収する発酵処理の目的は、バイオマスの廃棄物処理あるいは廃水処理を第一の目的とする。従って、バイオマスを分解して大幅な減容化及び廃水による負荷の低減がなされなければならない。この操作においては、廃棄物処理及び廃水処理の性格上、過剰な操作や処理のためのエネルギー投入は、処理効率を大幅に低下させ、産業上の有用性を著しく阻害することになる。

【0007】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、バイオマス等の有機物を原料として水素発酵用微生物による水素発酵を行うに際し、あるいは水素発酵後にメタン発酵を連動させるに際し、原料について加熱・加温などの熱エネルギーの消費を伴う処理を実施せずとも、水素発酵あるいは水素発酵とメタン発酵を十分に円滑に行うことが可能なバイオガスの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明者らは、上記目的を達成すべく銳意研究した結果、先ず、水素発酵用微生物による水素生成及び水素発酵用微生物の増殖と、水素発酵に好ましからざる影響を与える乳酸菌などの微生物群の増殖及びこれらの微生物群による発酵とのどちらが支配的となるかは、被処理中に含まれる所定基質の濃度によることを見出した。そして、かかる知見に基づき更に検討を重ねた結果、その基質の濃度と水素発酵用微生物による基質の消費速度との相関に基づいて、実際に水素発酵を行う際に被処理液中の基質の濃度を適性範囲に保持することにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明のバイオガスの製造方法は、有機物を含む被処理液中の所定基質の濃度と、水素発酵用微生物による基質の消費速度との相関に基づいて、水素発酵用微生物により消費可能な基質の最大許容濃度を決定する第1ステップと、被処理液中の基質の濃度を第1ステップで決定した最大許容濃度以下に保持し、その被処理液を水素発酵用微生物により水素発酵させて、水素を主成分とするバイオガスを発生させる第2ステップと、を備えることを特徴とする。

【0010】

このように、有機物を含む被処理液中の所定基質の濃度と、水素発酵用微生物による基質の消費速度との相関に基づいて、水素発酵用微生物により消費可能な基質の最大許容濃度を予め決定し、実際に水素発酵を行う際には被処理液中の基質の濃度を当該最大許容濃度以下に保持することによって、原料である有機物は水素発酵用微生物により優勢に消費され、水素発酵用微生物の増殖又は活性に好ましからざる影響を与える乳酸菌などの微生物（汚染性微生物）の増殖及びそれによる発酵が十分に抑制される。したがって、本発明によって、加熱・加温などの熱エネルギーの消費を伴う処理を実施せずとも、汚染性微生物による水素発酵の阻害を十分に防止し、水素発酵を十分に円滑に行うことが可能となる。

【0011】

本発明においては、水素発酵の指標となる基質が糖質であることが好ましい。このように、糖質を指標としてその最大許容濃度を決定し、実際に水素発酵を行う際に糖質濃度を最大許容濃度以下に保持することで、汚染性微生物による水素発酵の阻害をより確実に防止することができ、水素発酵をより円滑に行うことが可能となる。

【0012】

また、本発明のバイオガスの製造方法は、好ましくは、第2ステップにおける水素発酵後の発酵液を、メタン発酵用微生物によりメタン発酵させて、メタンを主成分とする発酵ガスを発生させる第3ステップを更に備える。このように第2ステップにおける水素発酵後の発酵液をメタン発酵に供することで、メタン発酵においても汚染生成物による阻害が十分に抑制される。そのため、水素を主成分とする発酵ガスとメタンを主成分とする発酵ガスとの双方を別個に且つ十分に円滑に発生させることができる。また、上記第3ステップを設けることは、有機性廃棄物の減容化、有機性廃水による環境負荷の低減などの点でも非常に有用である。

【0013】

また、本発明のバイオガスの製造方法は、有機物を含む被処理液中にホップ又はホップ成分を添加し、水素発酵用微生物の増殖あるいは活性に影響を与えることなく、水素生成を阻害する汚染性微生物を不活性化させて水素発酵を行い、水素を主成分とするバイオガ

スを発生させることを特徴とする。

【0014】

ホップ又はホップ成分については、広範囲の微生物に対して抗菌作用を有することが知られており、例えば、Simpson, W.J. らの乳酸菌 *Lactobacillus brevis* に対する抗菌活性を示すという報告 (Simpson, W.J. et al., Factors affecting antibacterial activity of hops and their derivatives, J. Appl. Bacteriol., vol. 72, pp. 327-334, 1992) 、Plöllach, G. らのホップベータ酸は微生物による乳酸、亜硝酸、酢酸、酪酸の生成を抑制するという報告 (Plöllach G. et al., Einsatz von Hopfenprodukten als Bacteriostaticum in der Zuckerindustrie, Zuckerindustrie, vol. 121, pp. 919-926, 1996; Hein, W. et al., Neue Erkenntnisse beim Einsatz von Hopfenprodukten in der Zuckerindustrie, Zuckerindustrie, vol. 122, pp. 940-949, 1997; Plöllach, G. et al., Neue Erkenntnisse zur Lösungsmikrobieller Probleme in Zuckerfabriken, Zuckerindustrie, vol. 124, pp. 622-637, 1999) 等があるが、一方、抵抗性を有する場合についても報告されており、従来、必ずしも有効な機能として確立されていない。例えば、Simpson, W.J. らの *Pediococcus* 及び *Lactobacillus* 属はホップ抵抗性を有するとの報告がある (Simpson, W.J. et al., Cambridge Prize Lecture, Studies on the Sensitivity of Lactic Acid Bacteria to Hop Bitter Acids, J. Inst. Brew., vol. 99, pp. 405-411, 1993) 及び佐見学の *Lactobacillus brevis* 株はホップ抵抗性を示すという報告 (佐見学、ビールを変敗させる乳酸菌、日本醸造協会誌、vol. 94, pp. 2-9, 1999) 等がある。この点については、本発明者による研究の結果、ホップ又はホップ成分の利用方法あるいは使用量等の条件を適切に設定することにより、水素発酵用微生物の活性に好ましからざる影響を与える微生物に対して有効にその活性を抑制し、かつ、水素発酵用微生物の増殖及び活性を阻害しないことを確認し、ホップ又はホップ成分の水素発酵への有効利用の可能性が明らかとなった。そして、上記バイオガスの製造方法により、加熱・加温などの熱エネルギーの消費を伴う処理を実施せずとも、汚染性微生物による水素発酵の阻害を十分に防止し、水素発酵を十分に円滑に行うことが可能となった。

【発明の効果】

【0015】

上述の通り、本発明によれば、有機物を原料として水素発酵用微生物による水素発酵を行うに際し、原料について加熱・加温などの熱エネルギーの消費を伴う処理を実施せずとも、水素発酵を十分に円滑に行うことが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0017】

図1は本発明において好適に使用されるバイオガス製造装置の一例を示すブロック図である。図1に示した装置は水素発酵槽1及びメタン発酵槽2を備えるもので、この装置では連続操作による水素・メタン二段発酵が行われる。

【0018】

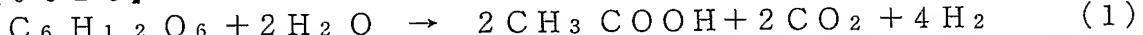
水素発酵槽1にはライン1が設けられており、有機物を含む被処理液はライン1を通じて水素発酵槽1に供給される。被処理液は、水素発酵用微生物により水素発酵させることができ可能な有機物を含んでいれば特に制限されない。中でも、再生可能有機性資源からのエネルギーガスの獲得を目的とした、有機質廃棄物や有機性廃水などのバイオマスの処理に有用であり、特に、ビール製造廃水や製パン廃棄物などの処理に好ましく適用される。

【0019】

水素発酵槽1内には水素生成微生物が収容されており、この水素発酵用微生物により被処理液中の有機物からの水素発酵が行われる。水素発酵用微生物としては、*Clostridia*、*Methylotrophs*、*Methanogens*、*Rumen Bacteria*、*Archaeabacteria*等の嫌気性微生物、*Escherichia coli*、*Enterobacter*等の通性嫌気性微生物、*Alcaligenes*、*Bacillus*等の好気性微生物、光合成細菌、*Cyanobacteria*などが挙げられる。水素発酵用微生物は、単離され

た微生物によって行ってもよいし、水素生産に適した混合微生物群（ミクロフローラ）を用いてもよい。例えば、嫌気性の微生物群による水素発酵は、バイオマスなどの有機質原料を水素発酵用微生物存在下の発酵槽に供給し、pH6.0～7.5程度、温度20～70℃程度の条件下で実施することができる。これらの水素発酵用微生物による水素発酵を行うと、水素（H₂）及び二酸化炭素（CO₂）を主成分とする発酵ガス（バイオガス）が発生すると共に、酢酸、酪酸、乳酸などの有機酸とが生成する。例えばグルコースは、水素発酵用微生物の作用により、下記式（1）に基づいて酢酸（CH₃COOH）と水素と二酸化炭素に分解する。

【0020】



本発明においては、水素発酵用微生物による水素発酵を行うに際し、先ず、被処理液中の所定基質の濃度と、水素発酵用微生物による基質の消費速度との相関に基づいて、水素発酵用微生物により消費可能な基質の最大許容濃度を決定する。ここで、指標となる基質は、水素発酵用微生物による水素生成及び水素発酵用微生物の増殖と相關するものであれば特に制限されない。好ましい基質としては、糖質が挙げられる。

【0021】

また、「基質の最大許容濃度」とは、その基質が水素発酵用微生物による水素発酵に優勢に消費されるための基質の濃度の最大値を意味する。すなわち、水素発酵槽1内の被処理液中の基質の濃度を最大許容濃度以下に保持することによって、その基質の水素発酵用微生物による消費が優勢となるため、水素発酵を十分に円滑に行うことができる。なお、基質の濃度が最大許容濃度を超えると、バイオマスなどの有機物中に存在する乳酸菌などにより、水素発酵の活動が著しく阻害され、水素生成あるいは水素発酵用微生物の増殖が抑制されてしまう。

【0022】

基質の最大許容濃度の決定は、例えば以下の手順に従って行うことができる。先ず、基質の濃度を変化させた複数の被処理液を準備し、それらの被処理液を用いて水素発酵を行い、そのときの水素発生量を測定する。なお、基質の濃度の調整は、被処理液の希釈率を変化させること、あるいは基質を被処理液に添加することにより行うことができる。例えば指標とする基質が糖質である場合には、セルロース、ヘミセルロース、デンプン等の高分子多糖類、マルトース、マルトトリオース、セロビオース、セロトリオース等のオリゴ糖、ペントース、ヘキソース等の单糖類などを添加することによって、被処理液中の糖質濃度を増大させることができる。

【0023】

次に、水素発生量の測定値を基質の濃度に対してプロットし、基質の濃度と水素発生量との相関曲線を得る。かかる相関曲線において、水素発生量は、通常、基質の濃度の増加に伴い増加傾向を示し、ある濃度において最大となった後、減少傾向を示す。この水素発生量は水素発酵用微生物による基質の消費速度に依存するので、相関曲線において水素発生量の最大値を与える濃度が基質の最大許容濃度となる。

【0024】

ここで、被処理液にホップ又はホップ成分を添加すると、水素発酵に好ましからざる影響を与える乳酸菌などの微生物群に対して有効にその活動を抑制することができる。また、このホップ又はホップ成分による抗菌作用は水素発酵用微生物の活動に影響を及ぼさない。したがって、被処理液へのホップ又はホップ成分の添加により、基質の最大許容濃度を高めることができ、実際に水素発酵を行うときの効率を一層向上させることができる。さらに、後述するメタン発酵には、水素発酵後の被処理液（発酵液）が供されるが、この発酵液がホップ又はホップ成分を含有すると、メタン発酵をより円滑に行うことができる。

【0025】

ホップ又はホップ成分としては、ホップ毬花、ホップペレット、ホップエキス、イソ化ホップペレット、テトラハイドロイソムロンなどの化学修飾ホップ、ホップα酸、ホッ

プロピオ酸などが好ましく使用される。

【0026】

このようにして決定した最大許容濃度に基づき、実際の水素発酵を行う。すなわち、水素発酵槽1内の基質の濃度が最大許容濃度以下となるように、供給される被処理液中の基質の濃度、被処理液の流入速度及び流出速度などを調整し、さらに必要に応じてホップ又はホップ成分を添加して、水素発酵用微生物による水素発酵を行う。原料である有機物が実質的に同質であり、水素発酵槽内の温度、pHなどの発酵条件が変動しなければ、増殖微生物の水素発酵槽内での存在量は実質的に一定に保持される。なお、連続操作の場合、被処理液が水素発酵槽に連続的に供給されると共に、水素発酵槽から連続的に排出されるので、被処理液の流入、流出、微生物による有機物（又は基質）の消費などを踏まえて被処理液の連続供給を行うことが望ましい。また、微生物固定化法を利用すれば、水素発酵槽内の被処理液（発酵液）の原料濃度（すなわち基質濃度）の変動や、被処理液の流入速度又は流出速度の変動の影響を受けずに、微生物保持量を実質的に一定とすることができます。

【0027】

連続操作の場合の水素発酵槽1内の物質収支は下記式（2）で表すことができる。

【0028】

$$V \left(\frac{dS}{dt} \right) = FS_0 - FS - V \left(- \frac{dS}{dt} \right)_c \quad (2)$$

式（2）中、Vは水素発酵槽内の被処理液の体積、 S_0 は流入する被処理液中の基質濃度、Sは流出する被処理液中の基質濃度、 dS/dt は単位時間当たりの基質濃度の変動量をそれぞれ示す。また、添え字Cは、 $(- dS/dt)_c$ が微生物による消費に由来する変動量であることを示している。また、Fは、定容操作を前提としたときの被処理液の供給速度及び発酵液の流出速度を示す。すなわち、式（2）の左辺は、発酵槽当たりの単位時間当たりの基質消費変動量を表し、右辺第1項は基質の流入量、右辺第2項は基質の流出量、右辺第3項は微生物による基質の消費量をそれぞれ表している。

【0029】

バイオマスからエネルギーを生産する発酵操作ではエネルギーの生成速度を発酵槽容器当たりで最大化することが重要である。その意味では、発酵槽中の微生物保持量を可及的に最大量保持すること、発酵槽容積を可及的に最大限利用することが発酵速度の点から望ましい。よって、発酵操作が一定温度、一定pHで管理される場合、毒性物質の混入や必須栄養素の欠乏などの外乱要素がなければ、微生物による基質消費速度は、発酵槽中の微生物保持量に依存するので、実際的には、右辺第3項の $V \left(- \frac{dS}{dt} \right)_c$ は可及的最大値に維持される。なお、発酵槽中の微生物保持量を可及的に最大量保持する手法としては、微生物担持担体などに微生物を固定化する手法や凝集性を持つ微生物集塊を形成させてこれらを発酵槽中に充填させたり浮遊させる手法がある。微生物を固定化せずに浮遊状態で高濃度に増殖維持する手法もあるが、原料液の流入及び発酵液の流出速度に微生物濃度が影響を受けやすいので、微生物固定化手法を探るのが望ましい。

【0030】

また、バイオマスなどからエネルギーを生産する発酵操作では、発酵原料であるバイオマスを長期間安定して処理して、発酵ガスを安定に生産することが装置効率上重要である。さらに、廃水処理などの観点からは流出水中の負荷濃度が変動することは避けねばならない。したがって、式（2）の左辺の変動項が不安定に変動するのは望ましくなく、変動ゼロの運転が重要である。

【0031】

ここで、水素発酵用微生物に好ましからざる影響を与える乳酸菌などの微生物群の増殖及び発酵に、バイオマス原料が使用されることがないようにバイオマス原料濃度を維持するとは、流出液中の基質濃度Sを最大許容濃度以下に保つことと同義である。

【0032】

前述の見解に基づき、式（2）の左辺の変動をゼロと置くと、式（2）は式（3a）又は式（3b）のように書き換えることができる。

【0033】

$$(S - S_0) / (-dS/dt)_c = V/F \quad (3a)$$

$$F = V \times (-dS/dt)_c / (S - S_0) \quad (3b)$$

前述のごとく、V及び $(-dS/dt)_c$ は可及的に最大値で一定に保つべきことより一定とみなすと、流出液中の基質濃度Sを所定レベルに保ち、且つ、発酵槽当たりの基質消費変動項(式(2)の左辺)を変動しないように操作するには、流入原料液中の基質濃度 S_0 に対して原料液の供給及び発酵液の流出速度Fを式(3b)の右辺から算出されるよう制御すればよい。

【0034】

このようにして水素発酵用微生物による水素発酵を行うことにより、水素及び二酸化炭素を主成分とした発酵ガス(バイオガス)が発生すると共に、酢酸、酪酸、乳酸などの有機酸が生成する。発生したバイオガスはラインL2を通じて水素発酵槽1の外部に取り出される。このバイオガスは水素と二酸化炭素との混合ガスのままでも燃料電池などに利用することができるが、水素を透過させ二酸化炭素を透過させないパラジウム膜などを備える膜分離器を用いることによって、混合ガスから高純度の水素を分離し回収することができる。また、混合ガスをアルカリ溶液に透過させ、二酸化炭素をアルカリ溶液に吸収させることによっても、高純度の水素を得ることができる。一方、有機酸を含む水素発酵後の被処理液(発酵液)は、ラインL3を通じてメタン発酵槽2に移送され、メタン発酵に供される。

【0035】

メタン発酵槽2にはメタン発酵用微生物が収容されている。メタン発酵用の微生物群は、通常、多種類のメタン生成細菌が存在する生態系である。当該生態系において、*Methanobacterium*、*Methanobrevibacter*、*Methanosarcina*、*Methanothrix*、*Methanogenium*、*Methanococcus*など様々なメタン生成細菌を棲息させることで、メタン生成を効率よく行うことができる。これにより、水素発酵後にメタン発酵槽2に移送される被処理液(発酵液)はメタンと二酸化炭素とに分解される。このように、水素発酵工程の後段にメタン発酵工程を設けることは、メタンというエネルギーが得られる点に加えて、有機性廃棄物の減容化、有機性廃水による環境負荷の低減などの観点からも非常に有用である。

【0036】

また、メタン発酵に供される被処理液(発酵液)はホップ又はホップ成分を含有することが好ましい。発酵液にホップ又はホップ成分が含まれると、メタン発酵用微生物によるメタン発酵を阻害し得る微生物の活動を効果的に抑制することができるので好ましい。なお、水素発酵の際に被処理液にホップ又はホップ成分が添加された場合には、ホップ又はホップ成分は被処理液と共にメタン発酵槽2に持ち込まれるが、被処理液をメタン発酵槽2に移送する際に改めてホップ又はホップ成分を添加してもよい。

【0037】

メタン発酵により発生したバイオガスはメタンと二酸化炭素との混合ガスであり、このバイオガスはラインL4を通じてメタン発酵槽2の外部に取り出される。バイオガスは、メタンと二酸化炭素との混合ガスのままでもエネルギーとして利用可能であるが、メタンを透過させ二酸化炭素を透過させない膜分離器の使用、あるいは二酸化炭素のアルカリ溶液への吸収等により、高純度のメタンを得ることができる。一方、メタン発酵後の発酵液残渣は、ラインL5を通じてメタン発酵槽2から排出される。この発酵液残渣は十分に減容化又は無害化されたものである。

【0038】

なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態は、水素発酵用微生物による基質の消費速度との相関に基づいて、水素発酵用微生物により消費可能な基質の最大許容濃度を決定するステップを有するものであるが、被処理液にホップ又はホップ成分を添加する場合にはこのステップは必ずしも設けなくてもよい。すなわち、本発明においては、有機物を含む被処理液中にホップ又はホップ成分を添加し、水素発酵用微生物の増殖あるいは活性に影響を与えることなく、水素生成を阻害する汚染性微生物

物を不活性化させて水素発酵を行うことで、水素を主成分とするバイオガスを効果的に発生させることができる。

【0039】

また、上記実施形態では連続操作による水素・メタン二段発酵について説明したが、水素発酵用微生物の発酵・培養操作は、連続操作の他、回分操作、半回分操作などであってもよい。半回分操作とは、反応中、ある特定の制限基質を反応器へ供給するが、目的生成物は収穫時まで抜き取らない操作であり、流加法とも呼ばれる。回分操作及び半回分操作の場合、発酵原料液中の基質濃度は添加液量、添加液中の基質濃度、発酵槽中の培養液量及びその液中の基質濃度より容易に算出されるので、原料濃度を適正範囲に保つ点では好適である。連続操作の場合、発酵原料液が連続的に供給されると共に、発酵槽内溶液が連続的に排出されるので、流入、排出、微生物による原料消費を踏まえた発酵原料液の連続供給を行う必要がある。一般に、バイオマスを原料としてエネルギーを回収する発酵の目的は、有機性資源ゴミや有機性廃水などのバイオマス類の廃棄物処理あるいは廃水処理であり、連続操作は装置の稼動効率の点で合理的である。

【実施例】

【0040】

以下、実施例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0041】

[乳酸菌による水素発酵の阻害作用]

(実施例1)

嫌気汚泥床より採取した汚泥をビール製造廃水（pH 4、COD；約15000、糖質濃度（グルコース換算）；4000 mg/L～5000 mg/L、乳酸；約4000 mg/L、酢酸；約100 mg/L）に50℃にて馴養し、メタン発酵用微生物を除去して水素発酵の実施が可能な酸生成発酵微生物群を集積した。この集積微生物群を種菌とし、ビール製造廃水を発酵原料液として供給する連続発酵を約1ヶ月間行った。なお、当該連続発酵は、50℃、pH 6.0～6.5の条件下で行った。このときの発酵経過日数と発酵ガス中の水素及び二酸化炭素の濃度との相関を図2に示した。また、水素発酵の際に生成した有機酸の主成分は酢酸約1000 mg/L、酪酸約2000 mg/L、乳酸約200 mg/Lであった。連続発酵槽より発酵液を採取し、ビール製造廃水を寒天で固めた培地にて50℃で培養したところ、培養液中に数種の微生物コロニーが優先種として検出された。このコロニーの中で多くを占める8種の微生物を嫌気発酵用の寒天培地にて培養し、増殖して来たコロニーの遺伝子の塩基配列を解析したところ、8種のうち5種がClostridium属の微生物であった。同じ8種の微生物を乳酸菌検出用の寒天培地にて培養したが、乳酸菌は増殖しなかった。（乳酸菌検出用培地：日本製薬株式会社の変法GAM培地）

(比較例1)

グルコース（和光純薬製）20 g、酵母エキス（DIFCO製）3 g、ペプトン（DIFCO製）5 g、麦芽エキス（DIFCO製）3 g及びNaHCO₃（和光純薬製）5 gを1 Lの水道水に溶解させた後、121℃で15分の湿熱滅菌処理をして発酵原料液を調製した。次に、実施例1においてビール製造廃水を発酵原料液として50℃、pH 6.0～6.5の条件下で約1ヶ月間連続発酵を行って得られた培養液を、種菌として発酵原料液に接種し、24時間ごとの繰り返し回分発酵を50℃で行った。1回目の回分発酵では水素約60%、二酸化炭素約40%、第2回の回分発酵では水素約50%、二酸化炭素約50%、第3回の回分発酵では水素約35%、二酸化炭素約65%となり、急速に水素生産が減少した。また、発酵液原料の発酵前及び1～3回目の回分発酵終了時の酢酸、酪酸及び乳酸の生成量を分析したところ、表1に示すように、第3回の回分発酵で乳酸が増加していることが分かった。第3回の回分培養の微生物群をグルコース、酵母エキス、ペプトン、麦芽エキス、NaHCO₃からなる寒天培地（発酵液原料に寒天を15 g追加したもの）にて50℃で嫌気的に培養したところ、数種の微生物コロニーが優先種として検出された。このコロニーの中で多くを占める9種の微生物を乳酸菌検出用の寒天培地にて培

養し、増殖して来たコロニーの遺伝子の塩基配列を解析したところ、9種のうち2種が`Lactococcus lactis`、9種のうち2種が`Enterococcus faecalis`、9種のうち1種が`Enterococcus avium`などの近縁種と判明した。このことより、乳酸菌群の増加と、水素生産の抑制が連動することが示された。

【0042】

【表1】

	酢酸(mg/L)	酪酸(mg/L)	乳酸(mg/L)
発酵前	48	0	33
1回目終了時	2600	1800	380
2回目終了時	2800	1900	190
3回目終了時	2100	1400	3700

【0043】

実施例1と比較例1との比較により、同じ種菌を用いても、原料の性状が異なると優勢に増殖する微生物群が異なることが示された。この2種の原料液の大きな違いは糖質濃度である。すなわち、優先的に増殖する微生物種は発酵液の糖質濃度に影響することが示唆された。

【0044】

[ビール製造廃水を用いた水素発酵]

(実施例3)

実施例1と同様の培養液を種菌として、ビール製造廃水にマルトース及びデンプンからなる易資化性の糖質を追加添加して調製した原料液の希釀率を変化させ、連続操作による水素発酵を行った。

【0045】

先ず、原料液の糖質濃度を約10000mg/L、連続発酵の希釀率を1.0/dとして水素発酵を行ったところ(1~7日目)、水素発酵槽内の糖質濃度は800mg/L付近で安定し、水素発酵は順調に推移した。その後、原料液の糖質濃度を約22000mg/L、希釀率を0.4/dとすると(8~13日目)、水素発酵槽内の糖質濃度は若干上昇して10000mg/L付近となつたが、水素発酵は順調に推移した。さらに、同程度の糖質濃度を有する原料液について希釀率を1.2/dとすると(14~17日目)、水素発酵槽内の糖質濃度は3800mg/L付近となり、水素発酵量が急減した。すなわち、水素発酵槽内の糖質が消費しきれずに残存してくると、水素発酵量が減少し乳酸濃度が上昇した。上記の水素発酵における発酵経過日数と発酵ガス中の水素及び二酸化炭素の濃度との相関を図3に示す。また、各経過期間における原料液の糖質濃度、希釀率、水素発酵槽内の糖質濃度、並びに水素発酵槽内の有機酸(酢酸、酪酸及び乳酸)の濃度を表2に示す。なお、表2中の水素発酵槽内の糖質濃度並びに有機酸濃度は経過期間中の代表値である。この結果より、水素発酵槽中の糖質濃度が4000mg/Lを超えない範囲では水素発酵が円滑に維持されることが分かった。

【0046】

【表2】

経過期間	原料液の 糖質濃度 (mg/L)	希釀率 (1/d)	発酵槽内の 糖質濃度 (mg/L)	発酵槽内の有機酸濃度 (mg/L)		
				酢酸	酪酸	乳酸
1~7日目	10560	1.0	800	1000	2500	0
8~13日目	22360	0.4	1000	1800	6000	200
14~15日目	22360	1.2	3800	1500	5000	4000
16~17日目	24030	1.2	3800	1100	3300	6000

【0047】

[製パン廃棄物を用いた水素発酵]

(実施例4)

比較例1と同様の培養液を種菌として、製パン廃棄物を種々の濃度で水に懸濁した液を原料として50℃、pH 6.0~6.5の条件下で連続水素発酵を行った。

【0048】

先ず、原料液の糖質濃度を約11000mg/L、連続発酵の希釀率0.7/dとして水素発酵を行ったところ(1~6日目)、発酵槽内糖質濃度は3000~4000mg/Lで推移し、水素発酵は順調になされた。次に、製パン廃棄物濃度の高い原料液(原料液の糖質濃度:約35000mg/L)を供給したところ(7~12日目)、高濃度原料液供給の8日目までは水素生成が旺盛に起こったが、9日目以降、水素生産量は減少し乳酸濃度が上昇した。水素生産量が減少せず、円滑に水素発酵がなされた発酵経過期間(1~6日目)の発酵液中の糖質濃度は3000~4000mg/Lであった。上記の水素発酵における発酵経過日数と発酵ガス中の水素及び二酸化炭素の濃度との相関を図4に示す。また、各経過期間における原料液の糖質濃度、希釀率、水素発酵槽内の糖質濃度、並びに水素発酵槽内の有機酸(酢酸、酪酸及び乳酸)の濃度を表3に示す。この結果より、供給する原料液の水素発酵槽中における原料濃度を適正に保つことによって、水素発酵を円滑に維持できることがわかった。

【0049】

【表3】

発酵経過 日数	原料液の 糖質濃度 (mg/L)	希釀率 (1/d)	発酵槽内の 糖質濃度 (mg/L)	発酵槽内の有機酸濃度 (mg/L)		
				酢酸	酪酸	乳酸
1日目	11340	0.7	3050	2439	2904	64
2日目	11340	0.7	3470	1950	2428	0
3日目	11340	0.7	3390	1913	2043	0
4日目	11340	0.7	3110	1642	1704	0
5日目	11340	0.7	3590	1658	1610	0
6日目	11340	0.7	4060	1674	1516	44
7日目	34890	0.35	3960	1237	1134	852
8日目	34890	0.35	4470	2792	1960	4106
9日目	34890	0.35	4550	3258	3861	4500
10日目	34890	0.35	5170	3229	6997	4991
11日目	34890	0.35	6850	2696	7826	5488
12日目	34890	0.35	6640	2382	9136	5824

【0050】

このように、発酵槽中の基質濃度、特に、糖質濃度を指標として、これが好適範囲に調節されるように原料液を供給することで水素発酵を円滑に維持できる。具体的には、ビール製造廃水や製パン廃棄物による水素発酵微生物の場合、発酵槽中の発酵液の糖質濃度を凡そ4000mg/L以下に維持すれば水素発酵微生物に著しい阻害効果を示す乳酸菌群の優先的増加を抑制して、水素発酵を円滑に維持できる。

【0051】

(実施例5)

発酵原料液の糖質濃度の変化に対応して原料液供給速度を制御し、水素発酵槽内の糖質濃度を3000mg/Lに保持して50°C、pH 6.0~6.5の条件下で水素発酵を行った。具体的には、比較例1と同様の培養液を種菌として、先ず、発酵槽中の微生物濃度を高めるために、ビール製造廃水にマルトース及びデンプンを追加添加して調製した原料液（原料液中の全糖質濃度、10710mg/L~18390mg/L）で約1ヶ月間の連続発酵を実施した。この後、ビール製造廃水にマルトース及びデンプンを追加添加して調整した原料液あるいは製パン廃棄物を種々濃度で水に懸濁した原料液を用いて、液供給速度を制御して発酵槽中の糖質濃度を一定に保たせる連続水素発酵を行った。液供給速度制御の連続発酵を実施する前に行った約1ヶ月間の発酵において、本発酵系の糖質消費能力（-dS/dt）cとして約7500mg/L/日が得られたので、式（3b）の原料液供給速度Fの制御値決定にあたってはこれを用いた。また、実施例3及び実施例4より、発酵槽中の糖質濃度は約4000mg/Lを越えないことが水素発酵維持の要件であったので、発酵槽中の制御糖質濃度Sを3000mg/Lに設定した。これらの値と供給原料液糖質濃度から式（3b）を用いて、発酵槽へ供給する原料液供給速度の制御指標値が算出された。表4に原料液糖質濃度に対する制御指標値を示した。原料液供給速度を制御した水素発酵では、1原料液について4日間の連続発酵を行った後、続けて異なる濃度の原料液に切り替えた。表4には、発酵経過日数として原料液切り替え後の3日目と4日のときの各値を示した。表4中の実際の希釀率は、実際の原料液供給量より算出した値である。発酵槽内の糖質濃度は当初目標とした3000mg/L付近となり、水素生成量は糖質消費量にほぼ比例した。のことより、水素発酵は円滑に維持されることが示された。

【0052】

【表4】

原料液の 糖質濃度 (mg/L)	制御指標 希釈率 (1/d)	発酵経過 日数	実際の 希釈率 (1/d)	発酵槽内の 糖質濃度 (mg/L)	水素 生成量 (mL)	糖質の単位消費量 当たりの水素生成量 (mL/mg)
11160	0.92	3日目	0.90	2689	1410	0.20
11160	0.92	4日目	0.90	3038	1366	0.18
8820	1.29	3日目	1.21	3120	1269	0.19
8820	1.29	4日目	1.21	3314	1328	0.20
10560	0.99	3日目	0.95	2823	1259	0.17
10560	0.99	4日目	0.95	2771	1366	0.19
22360	0.39	3日目	0.37	2984	1479	0.21
22360	0.39	4日目	0.37	3136	1383	0.19
38280	0.21	3日目	0.20	3359	1410	0.21
38280	0.21	4日目	0.20	3549	1527	0.21

【0053】

[ホップ及びホップ成分の有効性]

(実施例6)

グルコース（和光純薬製、試薬特級）20 g、酵母エキス（DIFCO製）3 g、ペプトン（DIFCO製）5 g、麦芽エキス（DIFCO製）3 g、ホップペレット（Botanix製、Hop Pellet Type 90）1 gを1 Lの水道水に溶解させた後、121℃で15分の湿熱滅菌処理をして発酵原料液を調製した。次に、比較例1と同様の培養液を種菌として、発酵原料液に接種し、24時間ごとの繰り返し回分発酵を50℃にて8回行ったところ、発酵ガス組成は全ての回分発酵を通じて水素約53%、二酸化炭素約40%となり、水素生産は維持された（図5）。このときの生成した有機酸の組成を分析したところ、8回の回分発酵で大きな変化がなかった（表5）。発酵液の糖質濃度が高いにもかかわらず水素発酵に汚染性の微生物群は増えず水素発酵に支障を来たすことはなかった。このことから、実施例2と異なり、ホップ成分の添加が、水素発酵微生物の増殖あるいは水素生成を抑制する好ましくない影響を与える微生物群の活動を阻害し、しかも水素生産微生物の活動を阻害しないことが判明した。

【0054】

【表5】

発酵回数	発酵後の 糖質濃度 (mg/L)	発酵後の有機酸濃度 (mg/L)		
		酢酸	酪酸	乳酸
2回目	7528	1843	2363	80
4回目	7267	2369	2532	0
6回目	未分析	2040	2538	116
7回目	9334	2042	2648	0
8回目	未分析	2175	2708	75

【0055】

(実施例7)

実施例6の発酵液を採取し、苦味価（苦味価の定義；European Brewery Convention. Analytica-EBC 4th ed., p.E137, 1987.）を測定した。苦味価は約13であった。このことから、ホップ成分は苦味価として13付近で水素発酵微生物の増殖あるいは水素生成を抑制する好ましくない微生物群の活動を阻害し、しかも水素生産微生物の活動を阻害しないことが判明した。

【0056】

(実施例8)

実施例4の水素生成量が急減した培養系に、ホップ成分を添加することによって水素生成の復旧を行った。

【0057】

具体的には、先ず、実施例4の培養系に13日目より供給液の糖質濃度を低減した原料液を供給して3日間（13日～15日）の運転を行った。しかし、この操作では水素発酵は回復せず、水素ガスの生成量は復旧しなかった。そこで、16日目にホップペレット（Botanix製、Hop Pellets Type 90）を発酵液1L当たり1gの添加量となるように、発酵槽及び供給液に添加した。水素生産は17日目以降回復傾向を示し、20日目には高濃度原料供給液開始時の水準にまで復旧した（図6）。また、19日目以降の生成有機酸組成は高濃度原料供給液開始時の水準にまで復旧した（表6）。このことより、ホップはペレットとして発酵液1L当たり1gの濃度で水素発酵微生物の増殖あるいは水素生成を抑制する好ましくない微生物群の活動を阻害し、しかも水素生産微生物の活動を阻害しないことが判明した。

【0058】

【表 6】

経過期間	原料液の 糖質濃度 (mg/L)	希釀率 (1/d)	発酵槽内の 糖質濃度 (mg/L)	発酵槽内の有機酸濃度 (mg/L)		
				酢酸	酪酸	乳酸
13日目	17010	0.55	未分析	1089	4028	3393
14日目	17010	0.55	4468	1310	3330	3055
15日目	17010	0.55	未分析	1490	3768	3459
16日目	17010	0.55	3959	1614	3794	2706
17日目	17010	0.55	未分析	1445	3393	1975
18日目	17010	0.55	8926	1446	3514	936
19日目	17010	0.55	未分析	1522	3307	175
20日目	17010	0.55	未分析	2154	3345	92
21日目	17010	0.55	6344	2679	3122	72

【0059】

(実施例 9)

種々のホップ成分について水素発酵を円滑に維持する効果を調べた。

【0060】

グルコース（和光純薬製、試薬特級）35 g、酵母エキス（DIFCO製）3 g、ペプトン（DIFCO製）5 g、麦芽エキス（DIFCO製）3 g、表7に示すホップ成分のいずれか1種を1 Lの水道水に溶解させた後、121℃で15分間の湿熱滅菌処理を施して発酵原料液A～Fを調製した。また、ホップ成分を添加しなかったこと以外は同様にして、発酵原料液Gを調製した。

【0061】

【表7】

発酵 原料液	ホップ成分	添加量	発酵原料液の 苦味価
A	ホップペレット (Botanix 製、Pellet Type 90)	1g	13
B	ホップエキス(Kalsec 製、EX)	3.5g	12
C	イソ化ホップペレット (Botanix 製、Isomerised Hop Pellets)	0.5g	11
D	テトラホップ(Kalsec 製、Tetralone)	180 μL	11
E	ホップ α 酸(Botanix 製、Isohop)	50 μL	12
F	ホップ β 酸(BetaTec 製、BetaStab 10A)	10 μL	-
G	無添加	-	0

【0062】

次に、実施例1と同様の培養液を種菌として発酵原料液A～Gのそれぞれに接種し、24時間ごとの繰り返し回分発酵を4回ずつ行った。ホップ成分の無添加区は水素生産が急

減し乳酸が増加したのに対して、ホップ成分添加区は水素生産が低下することがなく全ての回分発酵で水素約400m1、二酸化炭素約350m1となり、水素生産は維持された（図7）。また、ホップ成分添加区はいずれも乳酸が増加しなかった（表8）。このことから、苦味価を示さないベータ酸を除いて、ホップ成分の添加量は苦味価で10以上で、活動を阻害し、しかも水素生産微生物の活動を阻害しないことが判明した。ベータ酸は、1Lの発酵液当たり10μLの添加量で水素発酵微生物の増殖あるいは水素生成を抑制する好ましくない影響を与える微生物群の活動を阻害し、しかも水素生産微生物の活動を阻害しないことが判明した。

【0063】

【表8】

発酵原料液	発酵後の 糖質濃度 (mg/L)	発酵後の有機酸濃度 (mg/L)		
		酢酸	酪酸	乳酸
A	16423	2390	3353	273
B	15916	2321	4613	149
C	15746	2376	4854	170
D	12491	2317	5172	109
E	14211	2005	4793	91
F	15546	2069	4409	61
G	17359	3515	4590	2191

【0064】

（実施例10）

バイオマス原料にホップあるいはホップ成分を添加あるいは含ませて水素発酵を行った後の発酵液を、メタン発酵用微生物によるメタン発酵に供してもメタン発酵を円滑に維持することが判明したので示す。

【0065】

実施例8の、水素発酵に阻害の微生物によって水素発酵が汚染されて水素生成が低下した発酵系に、ホップペレットを含有させた水素発酵原料を供給して水素発酵の復旧を行った水素発酵排出液をメタン発酵用微生物によるメタン発酵に供して、メタン発酵を円滑に維持するか試験した。

【0066】

先ず、実施例4の、ホップ成分無添加で正常に水素発酵が進行した発酵排出液を、37℃、pH 7.0～7.5の状態でメタン発酵に供した。すなわち、水素発酵排出液（メタン発酵の原料液）として、実施例4の水素発酵の5日目及び6日目の排出液を使用し、メタン発酵を行った。メタン発酵への原料液供給の際の希釈率は0.43/dとした。得られた結果を図8に示す（図8の5'日目及び6'日目）。

【0067】

その後、実施例8の発酵原料液A（ホップペレットを添加したもの）を用いて水素発酵を行った後の水素発酵排出液をメタン発酵に供した。すなわち、水素発酵排出液（即ち、メタン発酵の原料液）として、実施例8の水素発酵の16日目～21日日の排出液を使用し、メタン発酵を行った。メタン発酵への原料液の供給の際には希釈率を0.40/dとした。得られた結果を図8に示す（図8の16'～21'日目）。

【0068】

図8に示すように、メタン発酵用微生物によるメタン発酵は、ホップペレットを含有さ

せた水素発酵原料によって水素発酵を行った後の排出液を用いても、メタン生成量に異常を示さなかった。このことから、バイオマス原料にホップあるいはホップ成分を添加あるいは含ませて水素発酵を行った後の発酵液を、メタン発酵用微生物によるメタン発酵に供してもメタン発酵を円滑に維持することが判明した。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】本発明において好ましく使用されるバイオガス発生装置の一例を示すブロック図である。

【図2】実施例1で得られた発酵経過日数と発酵ガス中の水素及び二酸化炭素の濃度との相関を示すグラフである。

【図3】実施例3で得られた発酵経過日数と発酵ガス中の水素及び二酸化炭素の濃度との相関を示すグラフである。

【図4】実施例4で得られた発酵経過日数と発酵ガス中の水素及び二酸化炭素の生成量との相関を示すグラフである。

【図5】実施例6で得られた発酵回数と発酵ガス中の水素及び二酸化炭素の濃度との相関を示すグラフである。

【図6】実施例8で得られた発酵経過日数と発酵ガス中の水素及び二酸化炭素の生成量との相関を示すグラフである。

【図7】実施例9で得られた原料供給液の種類と発酵ガス中の水素及び二酸化炭素の生成量との相関を示すグラフである。

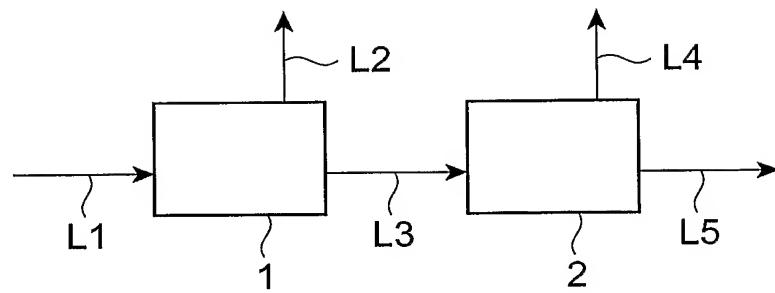
【図8】実施例10で得られた発酵経過日数と発酵ガス中のメタン及び二酸化炭素の濃度との相関を示すグラフである。

【符号の説明】

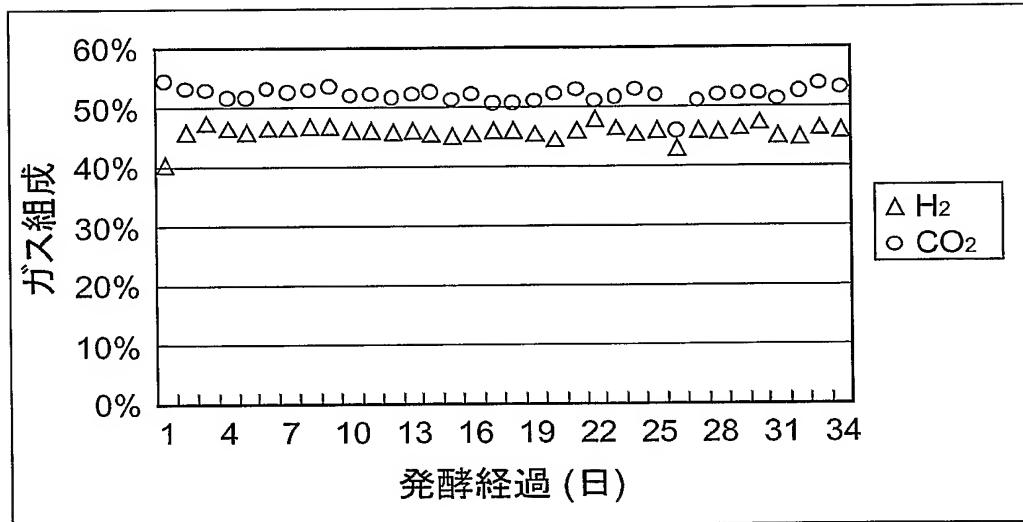
【0070】

1…水素発酵槽、2…メタン発酵槽、L1～L5…ライン。

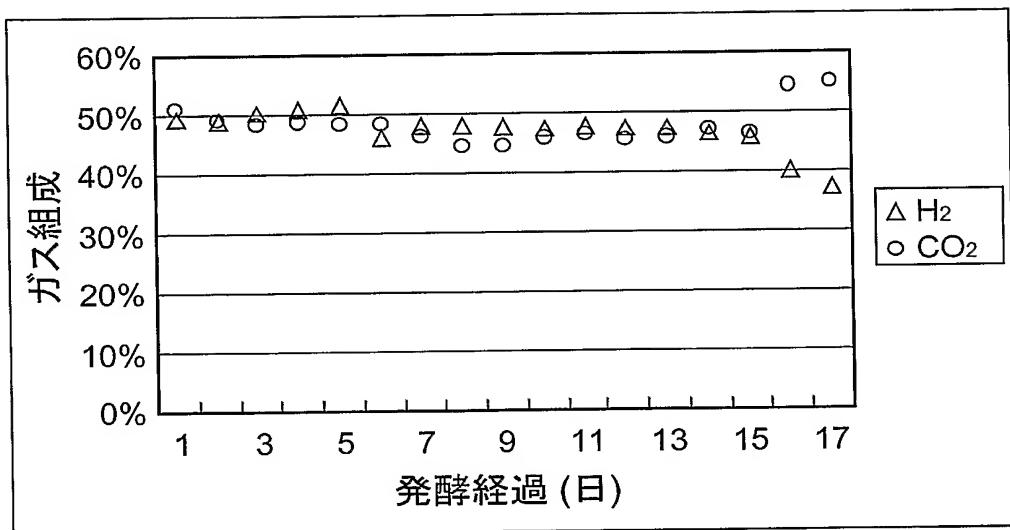
【書類名】 図面
【図 1】



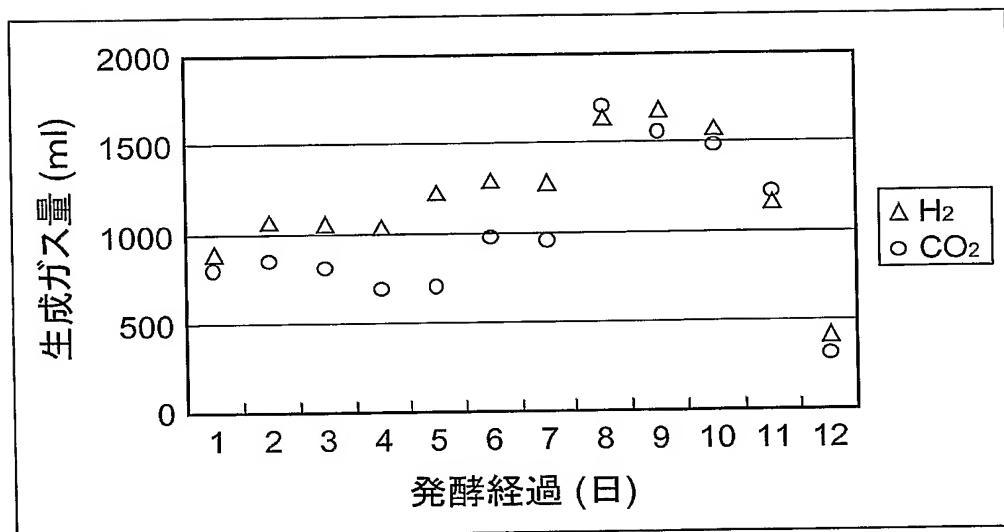
【図2】



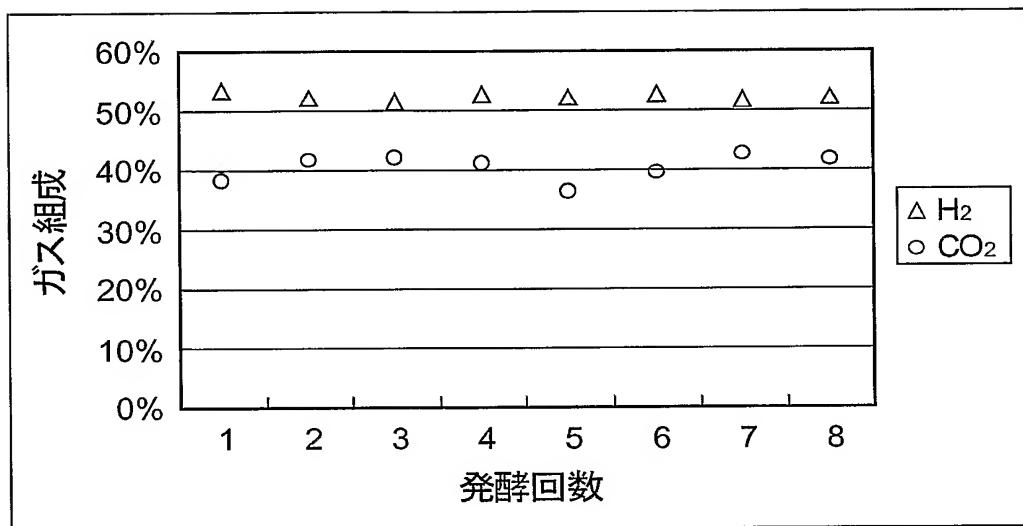
【図3】



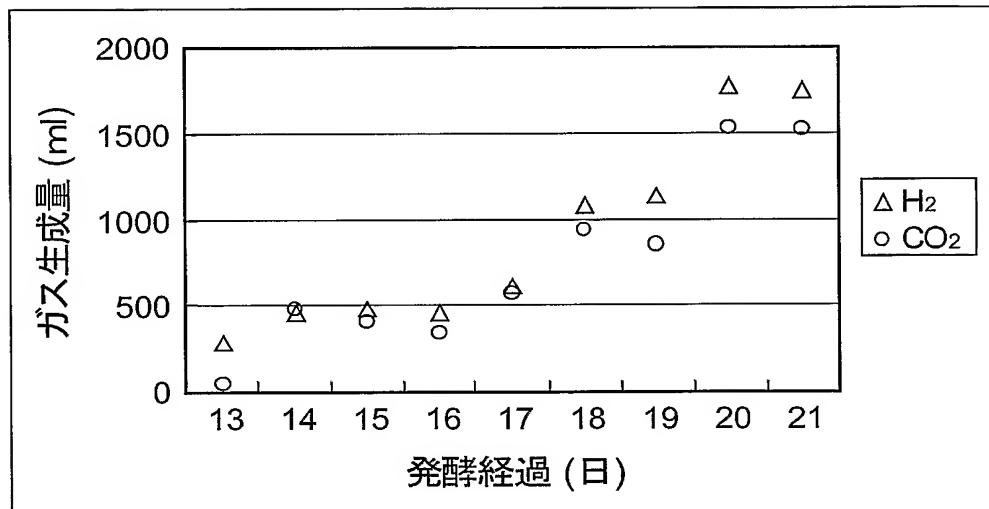
【図4】



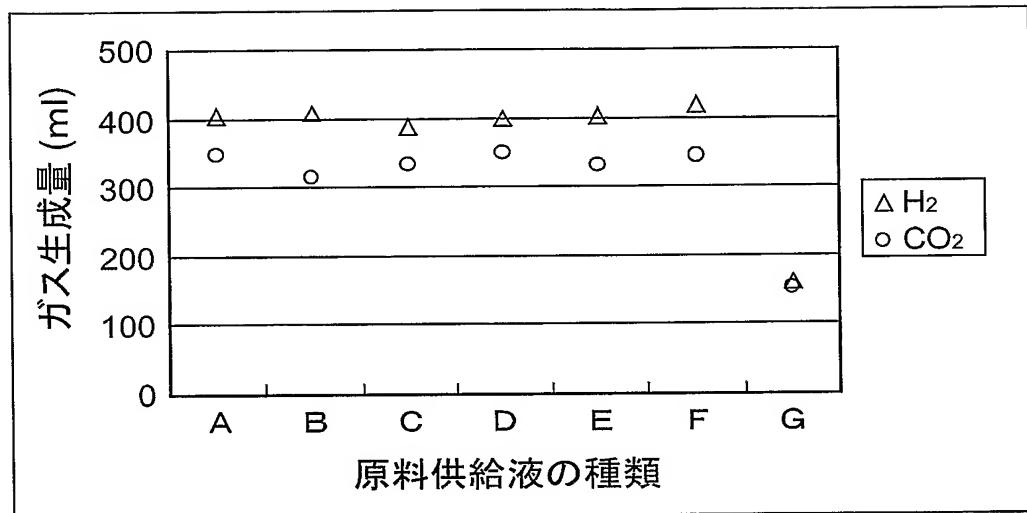
【図5】



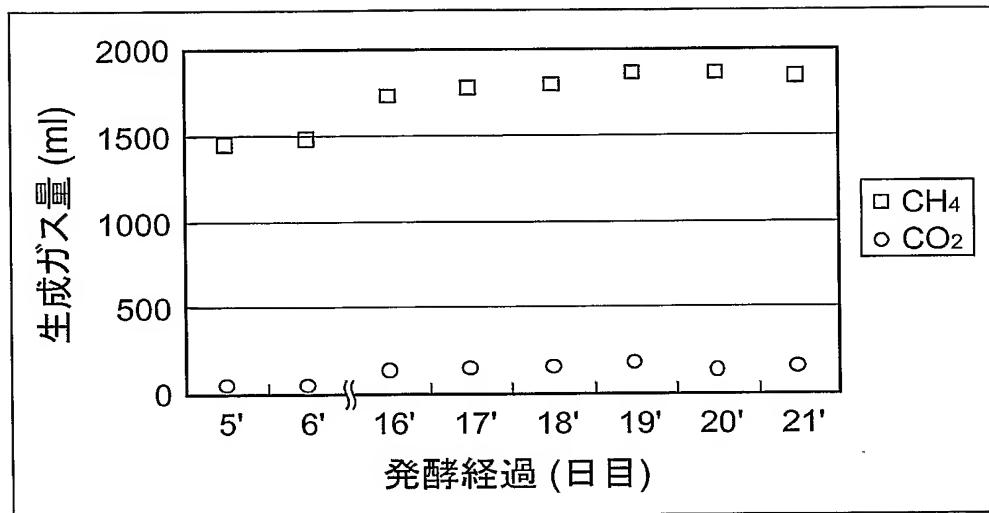
【図 6】



【図7】



【図8】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 有機物を原料として水素発酵用微生物による水素発酵を行うに際し、原料について加熱・加温などの熱エネルギーの消費を伴う処理を実施せずとも、水素発酵を十分に円滑に行うことが可能なバイオガスの製造方法。

【解決手段】 水素発酵用微生物を用いて有機物を含む被処理液からの水素発酵を行うに際し、被処理液中の所定基質の濃度と水素発酵用微生物による基質の消費速度との相関に基づいて、水素発酵用微生物により消費可能な基質の最大許容濃度を予め決定し、実際の水素発酵工程においては被処理液中の基質の濃度を最大許容濃度以下に保持する。

【選択図】 図 1

特願 2004-038882

出願人履歴情報

識別番号

[303040183]

1. 変更年月日

2003年 7月17日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番1号

氏 名

サッポロビール株式会社